

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10139839 A**

(43) Date of publication of application: **26 . 05 . 98**

(51) Int. Cl

**C08F290/06**  
**C08F290/14**  
**C08L 75/04**  
**C09D163/00**  
**C09D175/04**  
**C09J163/00**  
**C09J175/04**

(21) Application number: **08303184**

(22) Date of filing: **14 . 11 . 96**

(71) Applicant: **TAISEI KAKO KK**

(72) Inventor: **SHIYUU KENKI**  
**KADOWAKI FUMIYUKI**  
**HIROSE SHOICHI**

(54) **ORDINARY TEMPERATURE CURABLE  
AQUEOUS RESIN COMPOSITION OF AQUEOUS  
ACRYL-URETHANE COMPOSITE MATERIAL AND  
COATING OR INK USING THE SAME**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an ordinary temperature curable resin composition comprising an aqueous polyurethane-vinyl polymer composite material and giving a cured product excellent in mechanical stability and durability, and to obtain a coating or ink using the same.

**SOLUTION:** This ordinary temperature curable aqueous resin composition comprises water and a polyurethane copolymer composite material. The polyurethane copolymer composite material is obtained by reacting a

polyurethane resin with a mixture comprising a ketone or aldehyde group-containing unsaturated monomer and an epoxy group-containing unsaturated monomer. The polyurethane resin is obtained by subjecting a polyol-isocyanate polyaddition reaction product comprising (A) a polyhydroxy compound having one or more carboxyl groups and two or more hydroxyl groups, (B) a polyhydroxy compound containing two or more hydroxyl groups, (C) a polyisocyanate compound having two or more isocyanate groups and (D) a hydroxy compound having a polymerizable unsaturated group to a neutralization reaction, a chain-extending reaction and a  $\text{CONHNH}_2$  group-introducing reaction to the molecular terminal.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139839

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 290/06

290/14

290/14

C 0 8 L 75/04

C 0 8 L 75/04

C 0 9 D 163/00

C 0 9 D 163/00

175/04

175/04

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-303184

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 11月14日

(71) 出願人 592161213

大成化工株式会社

東京都葛飾区西新小岩 3 丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 周 建輝

東京都葛飾区西新小岩 4 丁目30番 2 号

(72) 発明者 門脇 史之

千葉県千葉市花見川区さつきが丘 1 丁目34

番 7 号の108

(72) 発明者 広瀬 正一

千葉県浦安市猫実 2 丁目10番 1 号 第 2 浦

安寮218

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 水性アクリル-ウレタン複合体である常温硬化性水性樹脂組成物及びこれを用いたコーティング剤又はインキ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 機械的安定性、耐久性に優れた、水性ポリウレタン-ビニルポリマー複合体からなる常温硬化性樹脂組成物と、これを用いたコーティング剤、又はインキを提供する。

【解決手段】 1 個以上のカルボキシル基と 2 個以上のヒドロキシル基を含有するポリヒドロキシ化合物 (A 成分)、2 個以上のヒドロキシル基を含むポリヒドロキシ化合物 (B 成分)、2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物 (C 成分)、及び重合性不飽和基を有するヒドロキシ化合物 (D 成分) からなるポリオール-イソシアネート重付加反応生成物を中和および鎖延長し、かつ末端に -CONHNH<sub>2</sub> 基を導入したポリウレタン樹脂をケトン基又はアルデヒド基含有不飽和単量体とエポキシ基含有不飽和単量体とを含む混合物と共重合させたポリウレタン-共重合体複合体と水で構成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少くとも 1 個のカルボキシル基と 2 個以上のヒドロキシル基を含有するポリヒドロキシ化合物 (A 成分)、2 個以上のヒドロキシル基を含むポリヒドロキシ化合物 (B 成分)、2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物 (C 成分)、重合性不飽和基を有するヒドロキシ化合物 (D 成分) なる A ~ D 成分を必須成分として反応せしめてなる NCO 末端基とカルボキシル基側鎖基とを有するポリオールイソシアネート重付加反応生成物を中和および鎖延長し、かつ多官能カルボン酸ポリヒドラジドによって末端に -CO-NH-NH- 基が導入された二重結合を含むポリウレタン樹脂 (U 成分) で該ウレタン樹脂はポリスチレン換算の重量平均分子量が 3, 0 0 0 ないし 3 0 0, 0 0 0 であり、酸価が 5 ~ 2 0 0 (固型分換算) であるものであって該ポリウレタン樹脂をケトン基又はアルデヒド基を有する重合性不飽和単量体とエポキシ基を有する重合性不飽和単量体とを含む重合性不飽和単量体の混合物と共重合させ、該不飽和単量体成分が構成するビニル共重合体部 (V 成分) のガラス転移温度が - 3 0 °C ~ 5 0 °C に調整されかつ共重合によって化学的に結合せられたポリウレタン-ビニル共重合体複合体の全体のポリスチレン換算重量平均分子量が 5, 0 0 0 以上であり該複合体の重量構成比が U/V = 1 0 / 9 0 ~ 9 0 / 1 0 であるポリウレタン-共重合体複合体と水で構成されることを特徴とする常温硬化性水性樹脂組成物。

【請求項 2】 A、B 及び D のポリヒドロキシ化合物のうち少くとも 1 種以上が芳香環及び/又は核置換芳香環を含有するものである、請求項 1 の常温硬化性水性樹脂組成物。

【請求項 3】 エポキシ基を有する重合性不飽和単量体が重合性不飽和単量体の混合物の総重量に対して 0. 0 1 ミリグラム当量/g 以上 1 ミリグラム当量/g 以下である、請求項 1 の常温硬化性水性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項第 1 項の常温硬化性水性樹脂組成物を用いてなるプラスチックフィルム用コーティング剤及びインキ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定構造のポリウレタン-ビニルポリマー複合体にもとづく常温硬化性水性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは、ポリオレフィン、ポリエステルなどのプラスチック素材に対する密着性に優れ、耐水性、耐熱水性、耐溶剤性、耐摩耗性、耐候性などの耐久性に優れた塗膜を与える常温架橋型水性樹脂組成物およびこれを用いたコーティング剤または水性インキに関するものである。本発明の水性樹脂組成物はプラスチック、皮革、金属などのコーティング剤、インキ用バインダー、接着剤として幅広く利用できるものである。特に本発明の水性樹脂組成物はプラスチック

チックフィルム用コーティング剤ならびに食品包装などの用途の水性インキ用バインダーに適するものである。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 水性コーティング用樹脂としては、従来からアクリル系樹脂がその優れた耐候性と強靱性のために種々の用途で使用されて来た。アクリル系水性樹脂については、エマルジョン型からマイクロエマルジョン型まで種々の形態のものが容易に製造でき、耐候性、光沢、耐アルカリ性に優れた塗膜を与えるが、耐屈曲性、耐衝撃性、耐摩耗性などの点で不十分であるとともに、ポリエステルとポリオレフィンの両基材に対する密着性を両立させることが極めて困難である。一方、ポリウレタン系水系塗料は、ポリエステルとポリオレフィンの両基材に対する密着性の点でバランスの取れた素材であるが、高価である上に耐候性が不良という欠点がある。また、ポリウレタン樹脂に対して水溶性または水分散性を付与するために導入されるイオン性基および (または) 親水性基のために、塗膜の耐水性、耐熱水性が溶剤型のポリウレタン樹脂塗料に比較して低レベルにとどまっている。

【 0 0 0 3 】 しかしながら、近年、塗膜に対する要求品質の高度化、塗布基材の多様化、新規用途への使用等に伴い、コーティング剤に対する要求は多様化かつ高機能化の方向へ推移しており、従来の耐候性に加え、多種の基材 (特にポリエステル系とポリオレフィン系のプラスチック基材) に密着、かつウレタン樹脂に匹敵する皮膜の強靱性、耐摩耗性を要求する用途が増えつつある。このような要求に対応するためには、従来の単一の素材によるアプローチでは、達成が困難である。このため、最近異なる特性を有する複数の素材を混合ないしは複合化することに関して、種々の提案がなされてきている。例えば、ビニル系重合体とウレタン系樹脂を複合化する方法として、ビニル系単量体をポリウレタン水性乳濁液中へ添加し、均一に乳化分散させた後に該ビニル系重合体を重合させることによる水性樹脂の製造法が提案されている (特開平 5 - 1 3 2 5 3 5、特開平 1 - 1 0 4 6 5 1 及び E. P. 特許 0 1 8 9 9 4 5)。これらの提案によるビニル-ポリウレタン複合樹脂の塗膜は、膜強度、膜の弾性の点では優れているものの、耐水性、耐熱性の点では不十分なレベルのものである。また、これらの提案に示されている水性樹脂においてはビニル系重合体成分とウレタン系樹脂成分との間に化学結合が形成されていない。そのために、これらの提案による水性樹脂は機械的安定性 (せん断応力などの作用によって水中に分散された粒子が凝集したり、沈殿する傾向の有無)、凍結融解サイクルに対する耐久性の点で不十分である。

【 0 0 0 4 】 水性ポリウレタン樹脂とアクリル樹脂の両者を機能的に結びつける別の方策として、ジイソシアネート類とカルボキシル基含有グリコール類を含むグリコール類とを反応させて得られたウレタンプレポリマーを

中和し、かつヒドラジン誘導体にて鎖伸長して得られた水性ポリウレタン樹脂の存在下に、カルボニル基含有単量体またはアミド基含有単量体を含有するラジカル重合性アクリル系モノマーを重合させて得られる水性被覆剤組成物が提案されている（特開平 1 - 3 0 1 7 6 2）。この提案においては、鎖延長剤としてヒドラジン誘導体を用いることが要件とされており、ヒドラジン誘導体としては、ヒドラジン、エチレン-1, 2-ジヒドラジン、プロピレン-1, 3-ジヒドラジン、ブチレン-1, 4-ジヒドラジン等が挙げられている。

【0005】この提案においては、イソシアネート末端のウレタンプレポリマーを鎖伸長した後に得られた水性ポリマー分子末端に-NHNH<sub>2</sub>の化学構造を保持させるために、必然的に鎖延長剤のヒドラジン誘導体をNC O基の濃度に対して大過剰量使用せざるを得ない。そのためこの発明の方法によって最終的に得られる水性被覆剤組成物中に遊離の未反応ヒドラジン誘導体が存在することになる。ヒドラジンは毒性の強い物質であり（許容濃度 0. 1 ppm、0. 13 mg/m<sup>3</sup>）、人に対するがん原性を有する恐れのある物質で、強いアルカリ性を示し、皮膚を侵し、その他粘膜などに強い腐食を与えると考えられている（12093の商品、化学工業日報社（1993年1月22日発行）、p132）。従って、この提案にもとづくコーティング樹脂を人体に接触する恐れのある製品や食品に接触する恐れのある容器ないし包装材料に関係した塗料やインキの分野に使用する場合には問題が生じることが懸念される。

【0006】この提案によるアクリル-ウレタン複合水性樹脂においても、アクリル相とウレタン相の間には化学的な結合が形成されていないため、エマルジョン粒子の機械的安定性、アルコール希釈性（水性樹脂をアルコールで希釈した時にエマルジョンが増粘したり、凝集したりする傾向の有無）、凍結-融解サイクルに対する耐久性の点で不良である。また特開平 7 - 1 8 8 3 5 3 には水性ウレタン樹脂成分とビニル重合体との間に化学結合を導入する手法が提案されているが十分な結果は得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らはかかる状況において、ポリエステル、ポリオレフィンなどの各種プラスチック基材への密着性に優れ、かつ水性分散体の状態での機械的安定性、アルコール希釈性などの安定性に優れ、かつ耐久性に優れた塗膜を与える常温架橋型の水性コーティング剤ならびにインキのバインダーとして好適な水性樹脂を得る方法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも1個のカルボキシル基と2個以上のヒドロキシル基を含有するポリヒドロキシ化合物（A成分）、2個以上のヒドロ

キシル基を含むポリヒドロキシ化合物（B成分）、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物（C成分）、重合性不飽和基を有するヒドロキシ化合物（D成分）なるA～D成分を必須成分として反応せしめてなるNC O末端基とカルボキシル基側鎖基とを有するポリオールイソシアネート重付加反応生成物を中和および鎖延長し、かつ多官能カルボン酸ポリヒドラジドによって末端に-C ONH NH<sub>2</sub>基が導入された二重結合を含むポリウレタン樹脂（U成分）で該ウレタン樹脂がポリスチレン換算の重量平均分子量が3000ないし300、000であり、酸価が5～200（固型分換算）であるものであって該ポリウレタン樹脂をケトン基又はアルデヒド基を有する重合性不飽和単量体とエポキシ基を有する重合性不飽和単量体とを含む重合性不飽和単量体の混合物と共重合させ、該不飽和単量体成分が構成するビニル共重合体部（V成分）のガラス転移温度が-30℃～50℃に調整されているものでかつ共重合によって化学的に結合せられたポリウレタン-ビニル共重合体複合体の全体のポリスチレン換算重量平均分子量が5000以上であり該複合体の重量構成比がU/V=10/90～90/10であるポリウレタン-共重合体複合体と水で構成されることを特徴とする常温硬化性水性樹脂組成物である。本発明の態様又は他の形態として、A、B及びDのポリヒドロキシ化合物のうち少なくとも1種以上が芳香環及び/又は核置換芳香環を含有する組成物、さらに本発明の常温硬化性水性樹脂組成物を用いてなるプラスチックフィルム用コーティング剤又はインキがあげられる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明における水性ポリウレタン樹脂は例えば次のような方法で製造される。すなわち、まずジイソシアネート化合物、ジオール化合物、カルボキシル基を含むジオール化合物および重合性不飽和基を有するヒドロキシル化合物を有機溶媒中でウレタン化反応させ、プレポリマーを調製する。このとき使用される少なくとも1個のカルボキシル基を含有するポリヒドロキシ化合物（A）としては、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロールペンタン酸などの分子内にカルボキシル基を含むジオールが挙げられる。この中で好ましいのは、2, 2-ジメチロールプロピオン酸と2, 2-ジメチロールブタン酸であり、より好ましいのは、2, 2-ジメチロールブタン酸である。2, 2-ジメチロールブタン酸は特に低VOC（揮発性有機化合物）の水性インキバインダーを製造する上で好ましい。

【0010】分子内に2個以上のイソシアネート基を含有するイソシアネート化合物（C）としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニ

5

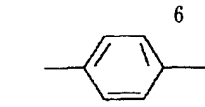
レンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-ジシクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂肪族または脂環族ジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物を使用することが好ましい。ヘキサメチレンジイソシアネートの環状トリマーなどの3官能イソシアネート化合物をジイソシアネート化合物と併用してもよい。

【0011】2個以上のヒドロキシル基を有するポリヒドロキシ化合物(B)としては、(a) ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテル類、(b) エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノールなどの多価アルコールとマレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの多価カルボン酸との脱水縮合反応又はカプロラクトン、ピバロラクトンなどの環状エステルの開環重合反応によって得られるポリエステル、(c) ポリカーボネートなどのポリジオール、(d) エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールSのエチレンオキシドなどの低分子グリコール、などが挙げられる。以上に挙げたジオール類はそれぞれ単独用いてもよく、また数種類併用してもよい。

【0012】本発明の水性樹脂におけるポリウレタン重合体は、A、B及びDのポリヒドロキシ化合物の少なくとも1種以上が芳香環および/または核置換芳香環単位を含有することが必須条件である。ポリオール成分に由来する芳香環および/または該置換芳香環単位が含まれない場合には、本発明の水性コーティング剤から得られる塗膜の耐熱性とポリエステル素材(たとえばPETフィルム)に対する密着性が不十分となる。この芳香環および/または核置換芳香環単位の具体的な例としては、下記のものが挙げられるが特にこれらに限られたものではない。

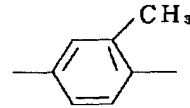
【0013】

【化1】



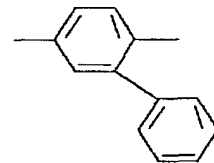
【0014】

【化2】



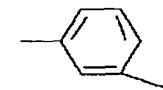
【0015】

【化3】



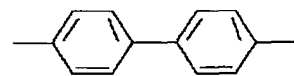
【0016】

【化4】



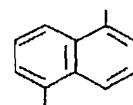
【0017】

【化5】



【0018】

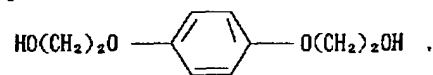
【化6】



【0019】これらの芳香環および/または核置換芳香環単位をポリウレタン重合体中に導入するためには、下記に示すようなジオール類またはポリエステルジオール類が好ましく使用される。

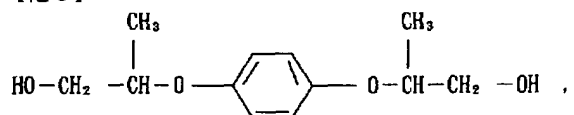
【0020】

【化7】



【0021】

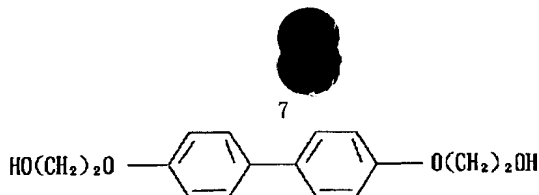
【化8】



【0022】

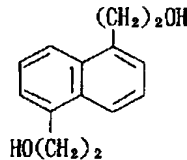
【化9】

50



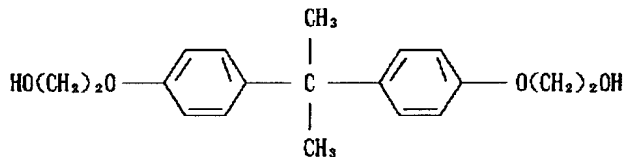
【0023】

【化10】



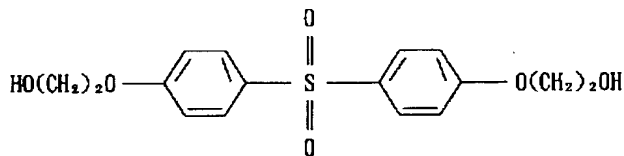
【0024】

【化11】



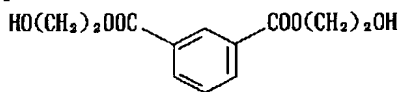
【0025】

【化12】



【0026】

【化13】



【0027】

【化14】



【0028】ポリエステルジオールの代表的な例としては、下に示すようなタイプが挙げられるが、特にこれらに限られた訳ではない。

(1) エチレングリコール (EG)、ネオペンチルグリコール (NPG)、テレフタル酸 (TPA) とイソフタル酸 (IPA) より成る共重合ポリエステル (EG/NPG=50/50 (モル比)、TPA/IPA=50/50 (モル比)、OH価=5~50mg-KOH/g)

(2) エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸 (SA) より成る共重合ポリエステル (EG/NPG=50/50 (モル比)、TPA/IPA/SA=45/45/10 (モル比)、OH価=5~50mg-KOH/g)

(3) エチレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキシド付加体 (Bis-AEO)、テレフタル酸、イソフタル酸より成る共重合ポリエステル (EG/Bis-AEO=75/25 (モル比)、TPA/IPA=50/50 (モル比)、OH価=5~50mg-KOH/g)

【0029】 (4) エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、テレフタル酸、セバシン酸から成る共重合ポリエステル (EG/NPG=60/40 (モル比)、  
10 テレフタル酸/セバシン酸=70/30 (モル比)、OH価=5~50mg-KOH/g)

(5) ブタンジオール、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸より成る共重合ポリエステル (TPA/IPA/SA=33/33/34 (モル比)、OH価=5~50mg-KOH/g)

このポリエステルジオールは、適度なレベルのカルボキシル基などのイオン化しうる官能基を含んでいてもよく、このようなイオン性基を含む幹ポリマーを使用することによって本発明によって得られる水性コーティング  
20 樹脂組成物の分散安定性が向上され、エマルジョン粒子の粒径の微細化にも有効に寄与するものである。

【0030】 重合性不飽和基を含むヒドロキシル化合物 (D成分) としては、β-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、β-ヒドロキシエチルアクリレート、γ-ヒドロキシプロピルメタクリレート、γ-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセリンモノアリルエーテル、2-メタクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、グリセリンモノメタクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル-アクリル酸付加物、エチレングリコールジグリシジルエーテル-アクリル酸付加物、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル-アクリル酸付加物、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル-アクリル酸付加物などが挙げられ、これらを単独または併用して使用してもよい。

【0031】 A~Dの原料から合成される末端にCONHNH<sub>2</sub>基を有するポリウレタン樹脂中に含まれる2重結合の含有率は、0.001ミリ当量/g~1ミリ当量/gの範囲にあることが望ましい。2重結合の含有率が0.001ミリ当量/g未満の場合には、本発明の方法で得られる水性アクリル-ウレタン複合体にもとづく水性樹脂の安定性 (せん断力などの外的な応力に対する安定性、加温条件での保存安定性、アルコール希釈時の安定性) が不良となり、1ミリ当量/gを超える場合には、重合性不飽和単量体混合物の付加重合を水性ウレタン樹脂の存在下に行なう際の重合安定性が阻害される現象 (ゲル、異物の生成、エマルジョン粒子の凝集など)  
40 を招く。

50

【0032】本発明のCONHNH<sub>2</sub>末端基を有するポリウレタンの合成に使用される溶媒としては、イソシアネート基に対して不活性で水と混和しうるものが好ましく、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、N-メチルピロリドン（NMP）などのアミド系溶媒の単独または混合物がその具体例として挙げられる。

【0033】本発明のカルボキシル基を有するポリウレタン成分の末端にCONHNH<sub>2</sub>基を導入するためには、A～D成分を〔NCO末端基の総モル数〕／〔OH末端の総モル数〕＞1の条件で反応させて得られるNCO末端のプレポリマーに多官能1級（または2級）アミンおよび／または多官能カルボン酸ポリヒドラジドで鎖延長した後、末端を多官能カルボン酸ポリヒドラジドで封鎖する方法が通常採用される。

【0034】上記の反応は、通常、有機溶媒中で合成されたNCO末端のプリポリマーを3級アミンなどの中和剤によって中和した後、水を加えてW/O型エマルジョンからO/W型エマルジョンへ転相させ、多官能1級（または2級アミン）および／または多官能カルボン酸ポリヒドラジドによる鎖延長と、多官能カルボン酸ポリヒドラジドによる末端封鎖の操作をおこなうことによって進めることができる。

【0035】この方法とは異なる方法としては、有機溶媒中でNCO末端のプレポリマーを合成した後、更に多官能ポリオールおよび／または多官能1級（または2級）アミンおよび／または多官能カルボン酸ポリヒドラジドで鎖延長し、続いて、末端NCO基を多官能ポリカルボン酸ポリヒドラジドで封鎖した後、アンモニア、3級アミンなどで中和し、その後水を加え転相させる方法が挙げられる。

【0036】本発明で使用される中和剤としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブピルアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、N-メチルモルホリン、モルホリン、2, 2-ジメチルモノエタノールアミン、N, N-ジメチルモノエタノールアミンなどのアミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。本発明で使用される鎖伸長剤としては、各種公知のものを使用することができる。その例としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、1, 6-ジアミノシクロヘキサジン、m-キシリレンジアミン、水添4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどのジアミンとポリアミン、水和ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのヒドラジン誘導体などが挙げられる。

【0037】本発明においては、末端封鎖剤としては、多官能カルボン酸ポリヒドラジドを使用することが必要である。多官能カルボン酸ポリヒドラジドとは、多官能カルボン酸R-(-COOH)。(n=2, 3)より誘導される一般式R-(-CONHNH<sub>2</sub>)。(n=2, 3)で示される化合物である。多官能カルボン酸ポリヒドラジドの最適使用量は末端封鎖を行う前のウレタンプレポリマーの分子量に依存するが、一般的に、このウレタンプレポリマーの乾燥総重量に対し、0.1ミリグラム当量/g～2.5ミリグラム当量/gの範囲にあることが好ましい。

【0038】多官能カルボン酸ポリヒドラジドの具体的な例としては、しゅう酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド（ADH）、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、4, 4'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド、トリメシ酸トリヒドラジド、1, 3-ビス（ヒドラジノカルボエチル）-5-イソプロピルヒダントイン（VDH）、エノコサン2酸ジヒドラジド、7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボヒドラジド、ポリアクリル酸ヒドラジド、アクリルアミド-アクリル酸ヒドラジド共重合体などである。これらの中でもアジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドと1, 3-ビス（ヒドラジノカルボエチル）-5-イソプロピルヒダントイン（VDH）が好ましく使用される。

【0039】多価カルボン酸ポリヒドラジド化合物は、従来技術の範ちゅうで使用されているヒドラジン誘導体に比較して安全性の点で優るものである。本発明において使用される多価カルボン酸ポリヒドラジドの中の代表的な物質であるVDHの安全性データは次の通りである（味の素（株）アミキュアVDH技術資料）。

(1) 急性経口毒性 LD<sub>50</sub> 20 g/kg以上（マウス）

(2) 皮膚一次刺激性 なし

(3) 眼粘膜一次刺激性 なし

【0040】本発明のカルボキシル基を含むポリウレタンの分子量としては、ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算値でMw（重量平均分子量）=3, 000以上Mw=300, 000以下、より好ましくはMw=5, 000以上Mw=100, 000以下であることが望ましい。Mw=3, 000未満の場合には本発明の水性樹脂組成物からの塗膜の靱性、耐摩耗性が不十分となり好ましくない。Mw=300, 000を超えると、ビニル重合の際の重合安定性が悪くなり、また本発明の水性樹脂組成物の分散安定性が悪くなり好ましくない。

【0041】本発明のカルボキシル基を含むポリウレタ

ン樹脂の酸価は、5mg-KOH/gから200mg-KOH/gの範囲にあるのが好く、より好ましくは10~100mg-KOH/gの範囲にあるのがよい。酸価が5mg-KOH/g未満の場合には本発明の水性コーティング剤の分散安定性が悪化し好ましくない。酸価が200mg-KOH/gを超える場合には本発明の水性コーティング剤から得られる塗膜の耐水性が悪化し好ましくない。

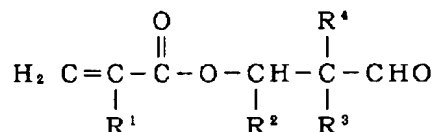
【0042】前述の方法で製造されたポリウレタン水性乳濁液の存在下で重合させる重合性不飽和単量体は本願においては一般的なビニル系単量体、必須成分とするアルデヒド基又はケトン基を含有する重合性不飽和単量体及び同じく必須成分とするエポキシ基を有する重合性不飽和単量体とで構成する。このビニル系単量体としては、メタクリル酸メチル(MMA)、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸ラウリル(LMA)、メタクリル酸ステアリルなどのメタクリル酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル(EA)、アクリル酸ブチル(BA)、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル(2EHA)、アクリル酸オクチルなどのアクリル酸エステル類；スチレン(ST)、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロルメチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジオレフィン、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリンジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートなどの多官能ビニル単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド、n-メチロールメタクリルアミドなどアミド系単量体、β-ヒドロキシエチルアクリレート(HEMA)、β-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシ基含有単量体、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレートなどのアミノ基含有重合体、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、p-ビニル安息香酸などの酸モノマー、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのビニル単量体が挙げられる。

【0043】良好な塗膜物性を有する水性樹脂を得るためには、上記のビニル系単量体の中から、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシルなどのメタクリル酸エステル類、スチレンなどを主成分と

する単量体混合物を選択することが好ましい。アルデヒド基またはケトン基を含有する重合性不飽和単量体の例としては、アクロレイン、ジアセトンアクリルアミド(DAAM)、アセトアセトキシエチルメタクリレート、p-ホルミルスチレン、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン、ビニルアセトフェノン、ビニルベンゾフェノン、一般式

【0044】

【化15】



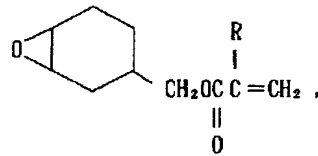
【0045】(ここに、R<sup>1</sup>はHまたはCH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup>はHまたは炭素数1~3個のアルキル基、R<sup>3</sup>は炭素数1~3個のアルキル基、R<sup>4</sup>は炭素数1~4のアルキル基を示す)で表わされるアクリル(またはメタクリル)オキシプロペナル、ジアセトンアクリレート、アセトニトリルアクリレート、ジアセトンメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートアセチルアセテート、ブタンジオール-1、4-アクリレートアセチルアセテートなどがあげられる。

【0046】特に好ましいその単量体としてはジアセトンアクリルアミド、アクロレインおよびビニルメチルケトンが挙げられる。これらのケトン基を有する単量体は、グラフト鎖中に2種以上含まれていてもよい。アルデヒド基またはケトン基含有重合性不飽和単量体の使用量は、本発明の重合性不飽和単量体の混合物の乾燥総重量に対して通常、0.5~30重量%、好ましくは1~20重量%である。本発明の重合性不飽和単量体の混合物で構成されたビニル重合体の中に含まれるアルデヒド基またはケトン基の濃度(E)とカルボキシル基を含む末端の-COONH<sub>2</sub>基の濃度と低分子量ないし高分子量の-COONH<sub>2</sub>基含有化合物の濃度の和(F)との間の当量関係は0.5≤E/F≤2.0の範囲にあるのが良く、より好ましくは2/3≤E/F≤1.5の範囲にあるのが望ましい。

【0047】本発明で使用される不飽和単量体混合物は、エポキシ基を有する重合性不飽和単量体を含むことが必須の条件である。エポキシ基を有する重合性不飽和単量体の例としては、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、下記構造式で示される脂環式エポキシ基を有する(メタ)アクリルモノマーが挙げられる。エポキシ基を有する重合性不飽和単量体の本発明のポリウレタン-ビニル複合体のビニル重合体中に導入することにより、水性樹脂の安定性(せん断応力の作用に対する安定性、アルコール希釈時の粘度安定性)が向上される。エポキシ基を有する重合性不飽和単量体の量は、重合性不飽和単量体の混合物の総重量に対して0.01ミ



リグラム当量/g以上、1ミリグラム当量/g以下であるのがよい。エポキシ基を有する重合性不飽和単量体の量が0.01ミリグラム当量/g未満の場合には、得られるエマルジョンの機械的安定性が不十分となり、また1ミリグラム当量/gを超える場合には、本発明の水性ウレタン樹脂の存在下に本発明の重合性不飽和混合物の付加重合を行う際の重合安定性が悪化し、その結果凝集物やゲルが生成し問題となる。ただし、ここのエポキシ基を有する重合性不飽和単量体の使用量は【0031】



(R=H または CH<sub>3</sub>)

【0049】ビニル系単量体の重合方法としては、ラジカル重合が好ましく、ラジカル重合の開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、t-ブチルハイドロパーオキシド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、過酸化水素過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2塩酸塩、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、過硫酸アンモニウムレドックス系開始剤などが挙げられ、これらはビニル系単量体に対して0.1~5wt%の範囲で好適に用いられる。

【0050】本発明のポリウレタン樹脂-ビニル共重合体複合体のビニルポリマー成分のガラス転移温度は、-30℃以上、+50℃以下であることが好ましい。ガラス転移温度が-30℃未満の場合には、本発明の水性樹脂組成物の各種プラスチックフィルムなどの基材に対する密着性が不十分となり、また本発明の水性樹脂組成物にもとづく塗膜の耐薬品性、耐摩耗性耐ブロッキング性が不良となる。ガラス転移温度が+50℃を超える場合には、本発明の水性樹脂組成物からの塗膜の可撓性が不十分となりプラスチックフィルムなどの柔軟な基材に塗布した場合に耐屈曲性と密着性が不良となり好ましくない。

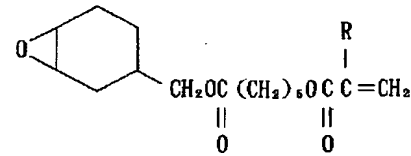
【0051】本発明のポリウレタン樹脂-ビニル共重合体複合体のポリスチレン換算の重量平均分子量は5,000以上、より好ましくは10,000以上であることが好ましい。重量平均分子量が5,000未満の場合には本発明の水性樹脂組成物から得られる塗膜の強度、耐薬品性、耐摩耗性が実用レベルには程遠く、インキバインダー、塗料用バインダーとしては不適性である。

【0052】本発明のポリウレタン-ビニル共重合体複合体は、水性ポリウレタンの存在下に重合性不飽和単量体群を付加重合させて誘導されるものであるが、水性ポリウレタン成分に対して乾燥重量比にて等量以下の下記

に明示したウレタン樹脂中に含まれる2重結合の含有量と相関関係を有する。エポキシ基を有する重合性不飽和単量体の含有量とウレタン樹脂中に含まれる2重結合の含有量の合計が、合成した樹脂エマルジョンの総乾燥重量に対し、0.02~1.0ミリグラム当量/gの範囲にあることが望ましい。

【0048】

【化16】



に例示されるような水溶性および/または水分散性樹脂をブレンドしてもよい。

【0053】(1) スチレン/アクリル酸ブチル/アクリル酸共重合体(酸価:30~200mg-KOH/g)などの水溶性ないし水分散性樹脂

(2) スチレン/無水マレイン酸交互共重合体の加水分解物のアミン塩

(3) ポリウレタンとアクリル系重合体にもとづくグラフト型水性樹脂

(4) 水溶性アクリル樹脂をシェル材料とし、疎水性アクリル樹脂をコア成分とするコア/シェル型エマルジョン

(5) 自己乳化型モノマーを使用して得られるソープフリー型のアクリル重合体エマルジョン

(6) 乳化重合によって得られたアクリルエマルジョン

(7) 水溶性および/または水分散性ポリエステル樹脂

(8) 水溶性のセルロース系重合体

(9) 水性ポリウレタン樹脂

【0054】本発明の水性樹脂組成物からの塗膜形成の際には、水の揮散とともに水相に溶解または分散したポリウレタン重合体とビニル重合体との間での高分子反応(アルデヒド基またはケトン基とヒドラジド基の反応によるイミノ基の生成)によるIPN(相互浸入型網目)形成が起り、強靱な被膜が形成されるものであるが、必要に応じて、本発明の水性樹脂組成物に低分子量ないしは高分子量の-C(=O)NHNH<sub>2</sub>基を含む化合物を下記の当量関係に従う範囲内で添加してもよい。この-C(=O)NHNH<sub>2</sub>を含む化合物の具体的な例としては、末端封鎖剤に使用する多価カルボン酸ポリヒドラジドの例として列挙したアジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントインなどの低分子化合物、ポリアクリル酸ヒドラジド、アクリルアミド-アクリル酸ヒドラジド共重合体などの高分子化合物などが挙げられる。

【0055】本発明の水性樹脂組成物は溶媒として水を

使用するものであるが、必要に応じて水と混和性を有する有機溶媒を添加してもよい。

【0056】ポリウレタン-共重合体複合体中の水性ポリウレタンとビニル重合体の組成比に関しては、水性ポリウレタン樹脂の乾燥重量Gとビニル重合体の乾燥重量Hが、

$$0.1 \leq G / (G + H) \leq 0.9$$

の関係式を満足することが好ましい。G / (G + H) が 0.1 未満の場合には、分散安定性の良好な水性樹脂を得ることが困難となり好ましくない。G / (G + H) が 0.9 を超える場合には、本発明の水性樹脂からの被膜の耐溶剤性、耐候性、光沢などが不良となり好ましくない。

【0057】本発明の水性樹脂組成物は、カルボキシ基を含むウレタン重合体にもとづく特定構造のポリウレタン-ビニルポリマー複合体および水を主成分とするものであるが、本発明の水性樹脂組成物に下記に例示されるような水溶性樹脂、水分散性樹脂を乾燥重量比にて等量以下添加しても良い。

(1) スチレン-アクリル系水性樹脂 (アミン中和タイプ)

(2) メタクリル酸メチルと (メタ) アクリル酸を主成分とする水性樹脂 (アミン中和タイプ)

(3) スチレン/無水マレイン酸交互共重合体と 1 価アルコールから誘導されるスチレン/マレイン酸ハーフエステル共重合体

(4) 水溶性アクリル樹脂をシェル材料とし、疎水性アクリル樹脂をコア成分とするコア/シェル型エマルジョン

(5) 自己乳化型モノマーを使用して得られるソープフリー型のアクリル重合体エマルジョン

(6) 乳化重合によって得られたアクリルエマルジョン

(7) 水溶性および/または水分散性ポリエステル (および/またはアルキッド) 樹脂

(8) 水溶性のセルロース系重合体

(9) 水性ウレタン樹脂

【0058】

【実施例】以下本発明を実施例により、さらに詳しく説明する。なお、実施例中の物性は次の様にして評価した。

#### 1. 密着性

本発明の水性コーティング剤を、コロナ処理 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ (株) “ルミラー” P60, 12  $\mu$ m) またはコロナ処理 2 軸延伸ポリプロピレンフィルム (東レ (株) “トレファン” 2545, 20  $\mu$ ) 及びコロナ処理ナイロンフィルム (ユニチカ (株) 製 “エンブレム” DCS, 15  $\mu$ m) にバーコーター No. 5 を使用して塗布し、一昼夜常乾後、セロテープ剥離テストを行った。乾燥後の塗布厚を 3 ~ 5  $\mu$  の範囲になるよう塗布条件を設定した。セロテープ剥

離テスト後の、塗膜の残存部分の面積比率から、5 (100% 残存)、4 (80% 以上残存)、3 (60% 以上残存)、2 (20 ~ 60% 残存)、1 (残存 20% 以下) の 5 段階の判定を下した。

【0059】2. アルコール希釈性

100 重量部の水性樹脂に対して、10 重量部のイソプロピルアルコールを添加した。テフロン羽根付きの攪拌モーターで 600 rpm の回転数で、10 分間攪拌した後、水性樹脂の粘度を B 型粘度計を使用して測定し、水性樹脂の外観目視にて評価した。判定基準は次の通りである。

○: 粘度が 3 ポイズ未満であり、かつ凝集物、ゲルなどが発生せず、外観上変化が認められない。

△: 粘度が 3 ポイズ ~ 10 ポイズであり、凝集物、ゲルなどが発生せず、外観上変化が認められない。

×: 粘度が 10 ポイズを越えるか、凝集物、ゲルなどの異常物が発生する。

【0060】3. 機械安定性

エマルジョン 50 g とガラスビース (粒径約 1 mm) 100 g を混合し、パッチ式のサンドグラインダーにて、回転数 1600 rpm の条件で 2 時間攪拌した後、目視で評価した。

○: 外観など変化なし。

×: ゲル、析出物、凝集物が発生した。

【0061】4. 耐ブロッキング性

密着テストを行なう際に使用した乾燥塗膜 (基材: ポリプロピレンフィルム) を塗布面/塗布面、塗布面/裏面を重ね合わせ、荷重 1 kg/cm<sup>2</sup>、湿度 80%、温度 45℃、24 時間の条件で耐ブロッキングテストを行なった。重ね合せた面を剥離する時の挙動を観察して、耐ブロッキング性の等級づけをおこなった。

5: 全く抵抗なく、剥離でき、剥離後の重ね合せた塗膜表面の光沢変化が認められない。

4: 剥離の際に抵抗がわずかにあり、剥離後に塗膜表面の総面積の 10% 未満が移行する。

3: 剥離の際に抵抗があり、塗膜表面の総面積の 10% 以上、30% 未満が移行する。

2: 剥離の際に抵抗があり、塗膜表面の総面積の 30% 以上、50% 未満が移行する。

1: 剥離の際にフィルムが破断するか、または塗膜表面の 50% 以上が移行する。

【0062】5. ラミネート強度

100 g のアクリル-ウレタン複合エマルジョン、酸化チタン R-830 (石原産業 (株) 製) 163 g、イソプロピルアルコール 18 g、イオン交換水 15 g の組成物のミルベースを配合し、パッチ式サンドグラインダーにて、回転数 1600 rpm の条件下で 45 分間分散した後、ミルベース 100 重量部に対して上記のアクリル-ウレタン複合エマルジョン 45 重量部、イソプロピルアルコール 7 重量部、イオン交換水 5 重量部を加えてレ

ッドダウンした。このようにして得られた白インキを400メッシュのステンレス金網で濾過した後、単色刷型印刷局式グラビア印刷適性試験機（熊谷理機工業（株）製）を使用して、2軸延伸ポリエステルフィルム（東レ（株）製、“ルミラー”P60、12 $\mu$ 厚）に印刷を行った。印刷条件は、印刷速度60m/min、印刷圧力20kg/cm、であった。この印刷されたフィルムにポリエチレンイミン水溶液のアンカーコートをした後、T-ダイ法によって熔融ポリエチレンを押出しラミネートした。ラミネートフィルムを25℃にて2日間放置した後、15mm巾の試験片を切り出し、引張り速度300mm/minの条件で剥離接着強度を評価した。

#### 【0063】6. 耐熱水性

前記の方法に作成した塗工品を、沸騰水中に10分間浸漬し取り出し、外観の変化から次の3段階の判定を下した。

○・・・沸水テスト前の状態と大差なし。

ポリカプロラクトン（PCL）

（ダイセル化学製、分子量2,000）

80g

イソホロンジイソシアネート（IPDI）

99.9g

ジメチロールプロピオン酸（DMPA）

30g

ポリエステルポリオール（ユニチカ（株）製、

エーテル3320、分子量2,000）

100g

プロピレングリコールジグリシジルエーテル

アクリル酸付加物（共栄社化学製）

28.1g

N-メチルピロリドン

30g

酢酸エチル

150g

【0066】その後40℃まで冷却し、NCO末端のブレポリマーを得た。次いで、このブレポリマーにトリエチルアミン20gを加えて、中和した後、イオン交換水600gを添加した。次いで反応系に12.0gのアジピン酸ジヒドラジドを添加し、50℃にて1時間攪拌を続けた後、酢酸エチルを減圧留去し、ヒドラジド末端の水性ウレタン（I）を得た。この水性樹脂の固型分は3

（I） :  $M_n = 25,000$ 、 $M_w = 58,000$

（II） :  $M_n = 27,000$ 、 $M_w = 61,000$

（III） :  $M_n = 30,000$ 、 $M_w = 60,000$

（IV） :  $M_n = 21,000$ 、 $M_w = 52,000$

（V） :  $M_n = 25,000$ 、 $M_w = 62,000$

であった。

#### 【0068】

△・・・塗膜がわずかに白化する。塗膜にわずかにシワが発生する。

×・・・塗膜が白化する。塗膜に大きなシワが発生する。塗膜がベースフィルムから脱落する。

#### 【0064】7. 耐溶剤性

1項の方法で作成した塗工品を、エチルアルコールを含浸させた脱脂綿でラビングを行ない、ベースフィルムが露出するまでのストローク数で3段階に判定した。

○・・・20回を越える。

△・・・5～20回。

×・・・5回未満。

#### 【0065】合成例1

下記組成の原料を還流冷却器、温度計及びスターラーを取りつけた2リットルの四つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、90℃まで昇温し、この温度で1時間ウレタン化反応を行った。

5.1%、GPCにより測定したポリスチレン換算の分子量は $M_n = 14,000$ 、 $M_w = 33,000$ であった。

#### 【0067】合成例2-4

同様の方法で表1に示した原料を使用して水性ウレタン（II），（III），（IV），（V）をそれぞれ合成した。GPCによって測定した分子量はそれぞれ、

表 1

原 料	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
ジメチルプロピオン酸	30	30	30	30	30
ポリブチレンアジペート ( $M_n=2000$ , 旭電化 (株) 製)	-	-	-	100	-
ポリカプロラクトン ( $M_n=2000$ , ダイセル化学 (株) 製)	80	90	95	80	80
PE/N-T/I (エチレングリコール(E), 1,4-ブタンジオール(N), テレフタル酸(T), イソフタル酸(I)からなる ポリエステル で E/N・T/I= 50/50・50/50(モル比) 分子量1800のもの (ユニチカ製)	100	120	115	-	100
イソホロンジイソシアネート (ヒュールス製)	99.9	98.0	98.0	99.9	99.9
7 0 P A (共栄社化学製)	28.1	3.0	-	28.1	28.1
トリエチルアミン	20	20	20	20	20
エチレンジアミン	-	-	-	-	5.7
アジピン酸ジヒドラジド (日本ヒドラジン製)	12	9.0	12	12	-
酢酸エチル	150	-	-	150	150
メチルエチルケトン	-	200	210	-	-
N-メチルピロリドン	30	20	-	30	30
イオン交換水	600	610	600	600	606.3
固形分 (%)	34.9	35.3	35.1	35.2	34.2
粘度 (ポイズ 20℃)	1.6	1.6	1.4	0.8	1.3
pH	7.3	7.5	7.4	7.1	7.9

## 【0069】実施例 1

合成例 1 で製造したポリウレタン水性分散液(I) 460 30 g およびイオン交換水 215 g を還流冷却器、窒素導入管、温度計、滴下ロート及びブスターラーをつけた 2 リッ

トル 4 ツロフラスコ内に仕込み、室温より 30 分間を要して 80℃まで昇温した。滴下ロートより下記の組成の混合物を 4 時間かけて滴下した。

スチレン	100 g
アクリル酸ブチル	50 g
アクリル酸 2-エチルヘキシル	70 g
メタクリル酸グリシジル (0.16 ミリグラム当量/g 相当)	5 g
ジアセトンアクリルアミド	15 g

滴下終了後 1 時間かくはんを続けた。次いで過酸化水素水 (35%) 5 g を添加し 80℃において 2 時間かくはんを続け、グラフト反応を完結させた。製造処方を表 2 40

に示す。

【0070】

【表 2】

表 2 ポリウレタン-ビニルポリマー複合体にもとづく水性樹脂  
の製造処方

組 成		実施例			比 較 例						
		1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
水性ウレタン	(I) (II) (III) (IV) (V)	460	530	460	460	460	460	460	460	460	460
イオン交換水		215	140	200	215	215	215	215	215	200	215
ビニルモノマー成分	ST	100	10	80	80	100	100	100	10	80	80
	MMA	0	40	50	25	0	0	80	0	50	25
	BA	50	0	20	50	50	50	0	90	23.5	50
	2EHA	70	120	70	70	70	70	40	120	70	40
	GMA	5	5	2	0	5	5	5	5	0.3	35
	DAAM	15	16	16	15	15	15	15	15	16	10
蒸留水		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
過酸化水素		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ウレタン成分/7774成分比率 (wt/wt)		4/6	5/5	4/6	4/6	4/6	4/6	4/6	4/6	4/6	4/6
ビニル共重合体部 T <sub>g</sub> * (°C)		2°C	-13°C	23°C	3°C	2°C	2°C	60°C	-42°C	23°C	15°C
エマルジョン特性	固形分率(X)	39.1	38.2	39.5	38.7	40.1	40.5	38.4	39.3	39.0	重合
	粘度 (cP)	0.3	0.7	0.8	0.6	0.2	0.4	0.4	0.2	0.4	
	pH	7.0	7.3	7.0	6.9	6.8	7.5	7.1	7.5	7.5	不可

\*注 アクリル部の T<sub>g</sub> (ガラス転移温度) は、次式による計算値を使用した。

$$\frac{1}{T_{g-\text{copolymer}}} = \sum_{i=1}^n \frac{W_i}{T_{g-i}}$$

(T<sub>g-copolymer</sub>: 共重合体の T<sub>g</sub> (°K)、T<sub>g-i</sub>: コーモノマー成分 i のホモポリマーの T<sub>g</sub>, W<sub>i</sub>: コーモノマー成分 i の共重合比率 (重量基準)。

【0071】このようにして得られたエマルジョンの固形分率は 39.1%、粘度は 0.3 ポイズであった。このエマルジョンを、コロナ処理 2 軸延伸ポリプロピレンフィルム、未処理 2 軸延伸ポリエステルフィルムおよびコロナ処理ナイロンフィルムに塗布、乾燥後、ニチバンセロテープによる剥離テストを行なったところ、いずれの場合も良好な接着性を有することが確認された。このエマルジョンのアルコール希釈性と機械安定性は良好であった。このエマルジョンをポリプロピレンフィルムに塗布、乾燥した後、耐ブロッキング性を評価したとこ

ろ、剥離後の塗膜の移行は全く認められなかった。OPP (延伸ポリプロピレン)、PET (ポリエチレンテレフタレート) およびナイロンのフィルムに白インキを全面に印刷した後、ポリエチレンイミンアンカーコート層を介してポリエチレンの押出しラミネートを行ない、ラミネート強度を評価したところ、それぞれ 230、470、190 g/15mm と高いレベルにあった。それらの結果を表 3 に示す。

【0072】

【表 3】

表 3 塗膜物性の評価結果

		実施例			比較例						
		1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
密着性	OPP	5	5	5	5	5	2	2	5	5	—
	PET	5	5	5	5	3	5	3	5	5	—
	NYLON	5	5	5	5	1	4	1	5	5	—
アルコール希釈性		○	○	○	△	○	○	○	○	×	—
機械安定性		良	良	良	不良	良	良	良	良	不良	—
耐ブロッキング性		5	5	5	5	4	2	5	1	5	—
ラミネート強度 g/15mm	OPP	230	310	270	130	200	30	—*	330	310	—
	PET	470	580	300	260	50	300	—*	340	400	—
	NYLON	190	300	310	140	—*	130	—*	300	270	—

注) \* EP: 容易に剥離され測定不可(20g/15mm以下)。

#### 【0073】実施例2及び実施例3

実施例1と同様の方法で、表2に示した製造処方で、実施例2、実施例3のポリウレタン—ビニルポリマー複合体のエマルジョンを製造した。

【0074】このようにして得られたエマルジョンの性状値を表2に併記した。また実施例1と同様の手法で得られたエマルジョンを評価し、結果を表3に示した。

#### 【0075】比較例1

表1に示された製造処方によって重合性不飽和基を側鎖に含有しない水性ウレタン(III)を製造し、この水性ウレタン(III)の存在下に表2の比較例1の欄に示された重合性不飽和単量体混合物の重合を行ない、ポリウレタン—ビニルポリマー複合体にもとづく水性樹脂を製造した。上記の重合性不飽和単量体混合物には、メタクリル酸グリシジルは含まれていなかった。製造処方を表2に併記する。

【0076】このようにして得られたエマルジョンの固形分率は38.7%、粘度は0.6ポイズであった。このエマルジョンを、コロナ処理2軸延伸ポリプロピレンフィルム、未処理2軸延伸ポリエステルフィルムおよびコロナ処理ナイロンフィルムに塗布、乾燥後、ニチバンセロテープによる剥離テストを行なったところ、いずれの場合も良好な接着性を有することが確認された。このエマルジョンに10%のイソプロピルアルコールを加えると、粘度が8ポイズに上昇した。また、このエマルジョンの機械安定性は不良であった。このエマルジョンをポリプロピレンフィルムに塗布、乾燥した後、耐ブロッキング性を評価したところ、剥離後の塗膜の移行は全く認められなかった。OPP、PETおよびナイロンフィルムに白インキを全面に印刷した後、ポリエチレンイミ

20 ネットを行ない、ラミネート強度を評価したところ、それぞれ130、260、140g/15mmと低いレベルにあった。それらの結果を表3に併記する。

#### 【0077】比較例2

表1に示された製造処方によって、脂肪族ポリエステルポリオールをベースとする水性ウレタン(IV)を製造し、この水性ウレタン(IV)の存在下に表2の比較例2の欄に示された重合性不飽和単量体混合物の重合を行ない、ポリウレタン—ビニルポリマー複合体にもとづく水性樹脂を製造した。製造処方を表2に併記する。

30 【0078】このようにして得られたエマルジョンの固形分率は40.1%、粘度は0.2ポイズであった。このエマルジョンを、コロナ処理2軸延伸ポリプロピレンフィルム、未処理2軸延伸ポリエステルフィルムおよびコロナ処理ナイロンフィルムに塗布、乾燥後、ニチバンセロテープによる剥離テストを行なったところ、OPPフィルムに対しては良好であったが、PETフィルムとナイロンフィルムへの密着性は不良であった。このエマルジョンのアルコール希釈性と機械安定性は良好であった。このエマルジョンをポリプロピレンフィルムに塗布、乾燥した後、耐ブロッキング性を評価したところ、剥離後の塗膜の移行がわずかに認められなかった。OPP、PETおよびナイロンフィルムに白インキを全面に印刷した後、ポリエチレンイミ

#### 【0079】比較例3

50 表1に示された製造処方によって、ポリカプロラクトン

ポリオールとPE/N-T/I系ポリオール(エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、テレフタル酸とイソフタル酸からのポリエステル)をベースとするCONHNH<sub>2</sub>末端基を含めぬ水性ポリウレタン(V)を製造した。この水性ポリウレタン(V)の存在下、表2の比較例3の欄に示した重合性不飽和単量体混合物の重合を行ない、ポリウレタン-ビニルポリマー複合体にもとづく水性樹脂を製造した。製造処方を表2に併記する。

【0080】このようにして得られたエマルジョンの固形分率は40.5%、粘度は0.4ポイズであった。このエマルジョンを、コロナ処理2軸延伸ポリプロピレンフィルム、未処理2軸延伸ポリエステルフィルムおよびコロナ処理ナイロンフィルムに塗布、乾燥後、ニチバンセロテープによる剥離テストを行なったところ、PETとナイロンフィルムの場合には良好な接着性が認められたが、OPPフィルムに対する密着性は不良であった。このエマルジョンのアルコール希釈性と機械安定性は良好であった。このエマルジョンをポリプロピレンフィルムに塗布、乾燥した後、耐ブロッキング性を評価したところ、剥離後の塗膜の移行は全く認められなかった。OPP、PETおよびナイロンフィルムに白インキを全面に印刷した後、ポリエチレンイミンアンカーコート層を介してポリエチレンの押出しラミネートを行ない、ラミネート強度を評価したところ、PETフィルムとナイロンフィルムに対してはそれぞれ200、50g/15mmであるに対して、OPPフィルムに対しては50g/15mmと低いレベルにあった。それらの結果を表3に併記する。

#### 【0081】比較例4

水性ウレタン(I)の存在下に、表2の比較例4に記載された重合性不飽和単量体混合物の重合を行ない、ポリウレタン-ビニルポリマー複合体にもとづく水性樹脂を製造した。この複合体中のビニルポリマー成分は、スチレン、メタクリル酸メチルを主体とするもので、そのガラス転移温度は60℃であった。このようにして得られたエマルジョンの固形分率は38.4%、粘度は0.4ポイズであった。このエマルジョンのアルコール希釈性、機械安定性は良好であった。このエマルジョンをコロナ処理2軸延伸ポリプロピレン、未処理2軸延伸ポリエステルフィルムおよびコロナ処理ナイロンフィルムに塗布し、乾燥後、ニチバンセロテープによる剥離テストを行なったところ、いずれの基材に対しても密着性は不十分であった。このエマルジョンをポリプロピレンフィルムに塗布、乾燥した後、耐ブロッキング性を評価したところ、剥離後の塗膜の移行は全く認められなかった。OPP、PETおよびナイロンフィルムに白インキを全面に印刷した後、ポリエチレンイミンアンカーコート層を介してポリエチレンの押出しラミネートを行ない、ラミネート強度を評価したところ、いずれの基材に対してもラミネート強度は極めて低いレベルにあった。上記の製造

処方及び結果を、各々、表2、表3に併記する。

#### 【0082】比較例5

水性ウレタン(I)の存在下に、表2の比較例5に記載された不飽和単量体混合物の重合を行ない、ポリウレタン-ビニルポリマー複合体にもとづく水性樹脂を製造した。この複合体中のビニルポリマー成分はアクリル酸ブチルとアクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸グリシジルおよびジアセトンアクリルアミドからなり、そのガラス転移温度は-42℃であった。製造処方を表2に併記する。

【0083】このようにして得られたエマルジョンの固形分率は39.3%、粘度は0.2ポイズであった。このエマルジョンのアルコール希釈性と機械安定性はともに良好であった。このエマルジョンをコロナ処理2軸延伸ポリプロピレン、未延伸2軸延伸ポリエステルフィルムおよびコロナ処理ナイロンフィルムに塗布し、乾燥後、耐ブロッキング性を評価したところ、剥離時に約70%の塗膜が移行した。OPP、PETおよびナイロンフィルムに白インキを全面に印刷した後、ポリエチレンイミンアンカーコート層を介してポリエチレンの押出しラミネートを行ない、ラミネート強度を評価したところ、それぞれ330、340および300g/15mmの値を示した。これらの結果を表3に併記する。

#### 【0084】比較例6

水性ウレタン(II)の存在下に、表2の比較例6に記載された不飽和単量体混合物の重合を行ない、ポリウレタン-ビニルポリマー複合体にもとづく水性樹脂を製造した。比較例6の合成処方に、エポキシ基を有する重合性不飽和単量体(GMA)の含有量と使用した水性ウレタン(II)に含まれる2重結合の含有量の合計が樹脂総乾燥重量に対し、0.015ミリ当量/gであった。このようにして得られたエマルジョンの性状値を表2に併記した。また物性評価結果を表3に示した。アルコール希釈性と機械安定性は不良であったが、それ以外の物性は良好であった。

#### 【0085】比較例7

水性ウレタン(IV)の存在下に、表2の比較例7に記載された不飽和単量体混合物の重合を行なったが、重合性不飽和単量体混合物の約30%を滴下した時点で増粘し始め、しだいにゲル状となり、重合不可と判断した。

#### 【0086】

【発明の効果】上に述べた実施例ならびに比較例から明らかなように、重合性不飽和基を有し、末鎖にCONHNH<sub>2</sub>基を有し、かつカルボキシル基を含むポリウレタンの存在下に、ケトン基またはアルデヒドを含む重合性不飽和単量体とエポキシ基を含む重合性不飽和単量体を必須成分とする重合性不飽和単量体の混合物と共重合させて得られるポリウレタン-ビニルポリマー複合体であって、そのビニルポリマー成分のガラス転移温度が-30℃から+50℃の範囲にある該複合体にもとづく水性



樹脂組成物は、表面の極性の著しく異なるポリエステル、ポリオレフィン両基材への密着性にすぐれ、この組成物より得られる塗膜の耐水性、耐溶剤性が従来の溶剤型の塗料に匹敵するレベルにあることがわかる。従っ

て、本発明の組成物はプラスチック成形品、フィルム用の水性コーティング剤、水性インキの分野に広範囲に使用できると共に地球環境の保全にも寄与するものである。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 J 163/00

C 0 9 J 163/00

175/04

175/04